

BUNDEREPUBLIK DEUTSCHLAND

REC'D 08 JAN 2003	
WIPO	PCT



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 55 667.9

Anmeldetag: 28. November 2002

Anmelder/Inhaber: Kodak Polychrome Graphics GmbH, Osterode/DE

Bezeichnung: Strahlungsempfindliche Elemente mit ausgezeichneter Lagerbeständigkeit

IPC: G 03 F, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 30. September 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
 Im Auftrag

**PRIORITY
DOCUMENT**
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
 COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

8001

KPG Inv. 1200
Kodak Polychrome Graphics GmbH
u.Z.: G 2490 DE

VOSSIUS & PARTNER
PATENTANWÄLTE
SIEBERTSTR. 4
81675 MÜNCHEN
28. Nov. 2002

STRAHLUNGSEMPFINDLICHE ELEMENTE MIT AUSGEZEICHNETER LAGERBESTÄNDIGKEIT

Die Erfindung betrifft strahlungsempfindliche Elemente mit ausgezeichneter Lagerbeständigkeit, insbesondere strahlungsempfindliche Elemente mit einem Stabilisator in der strahlungsempfindlichen Beschichtung, der an der Oberfläche des Trägers sorbiert werden kann. Die Erfindung betrifft außerdem Verfahren zur Herstellung solcher Elemente und eine lithographische Druckform.

Das Fachgebiet des lithographischen Drucks basiert auf der Nichtmischbarkeit von Öl und Wasser, wobei das ölige Material oder die Druckfarbe bevorzugt von dem Bildbereich und das Wasser oder Feuchtmittel bevorzugt von dem Nichtbildbereich angenommen wird. Wird eine angemessen hergestellte Oberfläche mit Wasser befeuchtet und dann eine Druckfarbe aufgetragen, nimmt der Hintergrund oder der Nichtbildbereich das Wasser an und weist die Druckfarbe ab, während der Bildbereich die Druckfarbe annimmt und das Wasser abweist. Die Druckfarbe auf dem Bildbereich wird dann auf die Oberfläche eines Materials, wie Papier, Gewebe und ähnliches, übertragen, auf welchem das Bild erzeugt werden soll. Im allgemeinen wird die Druckfarbe aber zuerst auf ein Zwischenmaterial, Drucktuch genannt, übertragen, welches dann die Druckfarbe auf die Oberfläche des Materials überträgt, auf welchem das Bild erzeugt werden soll; man spricht hier von Offset-Lithographie.

Eine häufig verwendete Art eines Lithographie-Druckplattenvorläufers weist eine auf einen Träger auf Aluminiumbasis aufgetragene, lichtempfindliche Beschichtung auf. Die Beschichtung kann auf Strahlung reagieren, indem der belichtete Teil so löslich wird, dass er beim Entwicklungsverfahren entfernt wird. Solch eine Platte wird als positiv arbeitend bezeichnet. Umgekehrt wird eine Platte als negativ arbeitend bezeichnet, wenn der belichtete Teil der Beschichtung durch die Strahlung gehärtet wird. In beiden Fällen nimmt der verbleibende Bildbereich Druckfarbe auf oder ist oleophil und nimmt der Nichtbildbereich (Hintergrund) Wasser auf oder ist hydrophil. Die Differenzierung zwischen Bild- und Nichtbildbereichen erfolgt beim Belichten, wobei ein Film auf den Plattenvorläufer - zur Sicherstellung eines guten Kontakts mit Vakuum - aufgebracht wird. Die Platte wird dann mit einer Strahlungsquelle, wobei ein Teil davon aus UV-Strahlung zusammengesetzt ist, belichtet. Falls eine positive Platte verwendet wird, ist der dem Bild

belichtet. Falls eine positive Platte verwendet wird, ist der dem Bild auf der Platte entsprechende Bereich auf dem Film so lichtundurchlässig, dass Licht die Platte nicht angreift, während der dem Nichtbildbereich entsprechende Bereich auf dem Film klar ist und die Lichtdurchlässigkeit auf die Beschichtung, die dann löslicher wird, gestattet. Im Falle einer negativen Platte trifft das Umgekehrte zu: Der dem Bildbereich entsprechende Bereich auf dem Film ist klar, während der Nichtbildbereich lichtundurchlässig ist. Die Beschichtung unter dem klaren Filmbereich wird durch die Lichteinwirkung gehärtet, während der durch Licht nicht angegriffene Bereich beim Entwickeln entfernt wird. Die lichtgehärtete Oberfläche einer negativen Platte ist deshalb oleophil und nimmt Druckfarbe auf, während der Nichtbildbereich, welcher die durch die Einwirkung eines Entwicklers entfernte Beschichtung aufwies, desensibilisiert wird und deshalb hydrophil ist.

Lichtempfindliche Gemische werden seit Jahren in photopolymerisierbaren Zusammensetzungen zur Herstellung von lichtempfindlichen Materialien, wie z.B. Druckplatten, verwendet. Speziell für neuere Anwendungen (z.B. bei Belichtung mit Lasern) wird jedoch eine verbesserte Empfindlichkeit, besonders im sichtbaren Spektralbereich benötigt, so dass die Belichtungszeit verkürzt werden kann. Vom wirtschaftlichen Standpunkt aus ist es ebenfalls wichtig, dass Laser niedriger Intensität verwendet werden können, die kostengünstiger und zuverlässiger sind als Laser hoher Intensität. Es wird daher seit einiger Zeit versucht, die Empfindlichkeit von lichtempfindlichen Gemischen, die in photopolymerisierbaren Zusammensetzungen eingesetzt werden sollen, zu erhöhen.

Es ist bekannt, dass die radikalische Polymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht in Gegenwart von photoreduzierbaren Farbstoffen und Reduktionsmitteln, z.B. Aminen initiiert werden kann (US-A-3,097,096). Die EP-A-122 223 offenbart Photoinitiatoren und photopolymerisierbare Zusammensetzungen, die Metallocene enthalten. Durch den Einsatz solcher Metallocene konnte die Empfindlichkeit der photopolymerisierbaren Schicht erhöht und damit die notwendige Bestrahlungsdauer und die erforderliche Leistung der Strahlungsquelle verringert werden. Es wurde auch versucht, durch Einsatz von weiter modifizierten Metallocenen verbesserte Ergebnisse zu erhalten, so z.B. in der EP-A-401 165, der US-A-4,590,287, der EP-A-255 486, der EP-A-256 981 und der US-A-5,106,722.

Die DE-A-40 08 815 beschreibt ein photopolymerisierbares Gemisch, das ein polymeres Bindemittel, eine radikalisch polymerisierbare Verbindung mit mindestens einer polymerisierbaren Gruppe und mindestens einer photooxidierbaren Gruppe im Molekül und eine Metallocenverbindung als Photoinitiator enthält.

Um eine weitere Verbesserung der Empfindlichkeit zu erzielen, wurde versucht, die Metallocenverbindung gemeinsam mit einem Coinitiator einzusetzen. So offenbart die EP-B-269 573 flüssige Gemische von Photoinitiatoren, bei denen es sich um Lösungen von Titanocenverbindungen in flüssigen Photoinitiatoren vom Typ der α -Hydroxy- und α -Aminoacetophenonderivate handelt. In der DE-A-38 32 032 wird ein photopolymerisierbares Gemisch beschrieben, das ein polymeres Bindemittel, eine radikalisch polymerisierbare Verbindung mit mindestens einer polymerisierbaren Gruppe, einen photoreduzierbaren Farbstoff und als Initiator eine Metallocenverbindung und einen Coinitiator enthält. Bei dem Coinitiator handelt es sich um eine durch Strahlung spaltbare Trihalogenmethylverbindung, die zur Steigerung der Lichtempfindlichkeit dienen soll. Bevorzugt sind Verbindungen mit einem Triazinring im Grundkörper, der zwei Trihalogenmethylgruppen trägt.

Die DE-A-40 13 358 beschreibt ein spezielles Verfahren zur Herstellung von Druckformen oder Photoresists unter Verwendung von Metallocenverbindungen als Photoinitiator, durch das eine Verbesserung der Empfindlichkeit erzielt werden soll.

In der US-A-3,717,558 sind Metallocene von Nebengruppenelementen in Kombination mit einem weiteren Photoinitiator, der eine aktivierte halogenhaltige Gruppe aufweist, für den Einsatz in photopolymerisierbaren Aufzeichnungsmaterialien beschrieben. Diese Initiator-kombinationen sind aber sehr sauerstoff- und hydrolyseempfindlich und dadurch für die Herstellung von Druckplatten und Resistmaterialien wenig geeignet.

Es ist auch bekannt, dass man eine Kombination aus speziellen Organometallverbindungen und Oniumsalzen in einem Härtungsmittel für polymerisierbare Zusammensetzungen einsetzen kann (US-A-5,086,086). Als Metallocenverbindung werden hier Organometallverbindungen eingesetzt, deren wesentliches Merkmal darin besteht, dass mindestens eine Metall-Metall-Sigma-Bindung vorhanden ist, d. h., dass mindestens zwei Übergangsmetallatome in einem Komplex vorliegen. Die Härtungsmittel von US-A-5,086,086 werden nicht gemeinsam mit Farbstoffen zur lichtinduzierten Polymerisation eingesetzt.

Die US-A-4,971,892 offenbart photopolymerisierbare Zusammensetzungen, die insbesondere für Druckplatten geeignet sind, und die gegenüber sichtbarem Licht eine hohe Empfindlichkeit aufweisen sollen. Diese photopolymerisierbaren Zusammensetzungen enthalten als Initiatorsystem für die radikalische Polymerisation einen Initiator ausgewählt aus Diaryliodoniumsalzen, halogenierten Triazinen und Triarylsulfoniumsalzen sowie einen speziellen Merocyaninfarbstoff.

Die US-A-4,959,297 betrifft photopolymerisierbare Zusammensetzungen, die wenigstens ein Vinylmonomer, das zur Radikalpolymerisation befähigt ist, ein Photoinitiatorsystem, ein Diaryliodoniumsalz, ein Pigment, eine oder mehrere elektronenschiebende Verbindungen und Hilfsstoffe enthalten. Schließlich offenbart DE-A-4,217,495 ein photopolymerisierbares Gemisch und ein daraus hergestelltes Aufzeichnungsmaterial.

In DE-A-4,418,645 wird ein lichtempfindliches Gemisch beschrieben, das ein Bindemittel, eine oder mehrere polymerisierbare Verbindungen mit mindestens einer polymerisierbaren Gruppe und einen oder mehrere im Bereich von 250 nm bis 700 nm absorbierende Farbstoffe enthält, sowie ein Initiatorsystem, welches mindestens eine Metallocenverbindung und mindestens eine Oniumverbindung enthält.

WO 96/34314 beschreibt negativ arbeitende Lithographie-Druckplatten, die auf der lichtempfindlichen Beschichtung eine Deckschicht aufweisen, die einen an ein Polymer gebundenen Quencher enthält, der freie Radikale deaktivieren kann. Der Quencher weist bevorzugt eine Nitroxylfunktion wie z.B. eine TEMPO-Gruppe (2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy) auf. Die dadurch erzielte Lagerbeständigkeit bei gleichzeitig guter Empfindlichkeit ist jedoch nicht ausreichend für höchste Ansprüche in der Praxis.

Die Verwendung von Radikalfängern wie z.B. TEMPO in lichthärtbaren Zusammensetzungen ist weiterhin aus US-B-6,291,704, US-B-6,308,001, US-A-01 0044481, US-A-01 0053502, US-A-02 0012516 und US-A-01 0034458 bekannt. Jedoch ist auch hier die Balance zwischen Lagerbeständigkeit einerseits und Empfindlichkeit und Auflösung andererseits nicht zufriedenstellend.

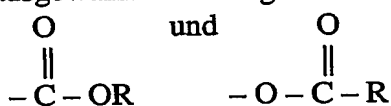
JP-A-2001-222101 beschreibt lichtempfindliche Zusammensetzungen, die eine Nitroxylverbindung und ein Sensibilisatorsystem, umfassend einen Boratkomplex und ein Färbemittel, enthalten. Als geeignete Nitroxylverbindungen sind verschiedene TEMPO-Derivate genannt.

Es ist Aufgabe der Erfindung, neue strahlungsempfindliche Elemente zur Verfügung zu stellen, die gegenüber den im Stand der Technik bekannten verbesserte Eigenschaften aufweisen, insbesondere eine hohe Lichtempfindlichkeit, eine hohe thermische Stabilität und eine hohe Auflösung bei gleichzeitiger guter Lagerbeständigkeit und – im Falle von Druckplatten – hoher Auflagenleistung auf der Druckmaschine.

Die Aufgabe der Erfindung wird gelöst durch ein strahlungsempfindliches Element, umfassend

- (a) einen Träger mit mindestens einer hydrophilen Oberfläche und
- (b) eine strahlungsempfindliche Beschichtung auf mindestens einer hydrophilen Oberfläche des Trägers, wobei die Beschichtung umfasst:
 - (i) mindestens ein radikalisch polymerisierbares Monomer und/oder Oligomer und/oder Polymer mit jeweils mindestens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe,
 - (ii) mindestens einen Absorber, ausgewählt aus Polymerisationsinitiatoren und Sensibilisatoren, der die Strahlung einer Wellenlänge im Bereich von 250 bis 1200 nm absorbieren kann, und
 - (iii) mindestens einen Stabilisator, der im Molekül mindestens einen Rest, der die radikalische Polymerisation inhibieren kann, enthält, sowie mindestens einen anderen Rest, der zur Sorption an der hydrophilen Oberfläche des Trägers geeignet ist.

Sofern nicht anders definiert, wird im Rahmen dieser Erfindung unter Alkylrest bzw. Alkandylrest bzw. der Alkyleinheit in einem Aralkylrest ein geradkettiger, verzweigter oder cyclischer gesättigter Rest verstanden, der gegebenenfalls ein oder mehrere Substituenten, ausgewählt aus Halogenatomen, C₁-C₁₂ Alkylresten,



(wobei R aus C₁-C₁₂ Alkyl ausgewählt wird), aufweist.

Es ist essentiell für die vorliegende Erfindung, dass die strahlungsempfindliche Beschichtung einen oder mehrere Stabilisatoren enthält, die in einem Molekül zwei Arten von funktionellen Gruppen aufweisen:

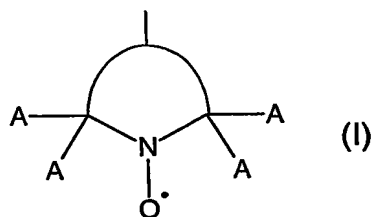
1. eine funktionelle Gruppe, die die radikalische Polymerisation inhibieren kann und (im folgenden auch kurz als "Inhibitorgruppe" bezeichnet),
2. eine funktionelle Gruppe, die zur Sorption an der hydrophilen Oberfläche des Trägers fähig ist (im folgenden auch kurz als "Sorptionsgruppe" bezeichnet).

Unter Sorption wird im Rahmen dieser Erfindung Absorption, Adsorption und Chemisorption verstanden.

Bei dem Stabilisator kann es sich um eine monomere oder polymere Verbindung handeln.

Die Inhibitorgruppe leitet sich vorzugsweise von stabilen Radikalen wie z.B. Nitroxylradikalen, Mono-, Di- oder Trihydroxyaromaten (z.B. abgeleitet von Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylester und Phenolen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten in 2- oder 2- und 6-Stellung), Chinonen (z.B. abgeleitet von 1,2- oder 1,4-Benzochinon), Nitrosoverbindungen (z.B. abgeleitet von Nitrosobenzol, Nitrosodurol und Nitroso-tert.-butan) und Gemischen davon ab.

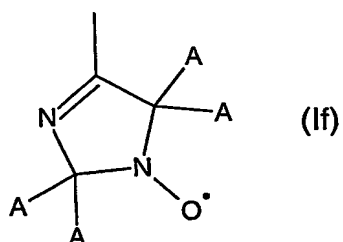
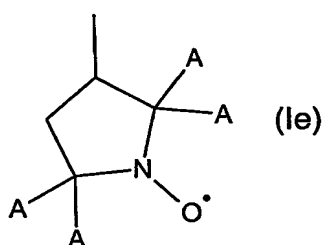
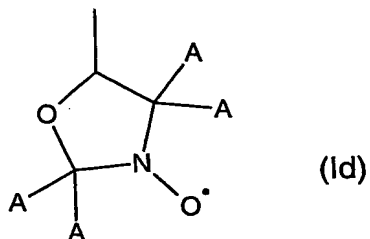
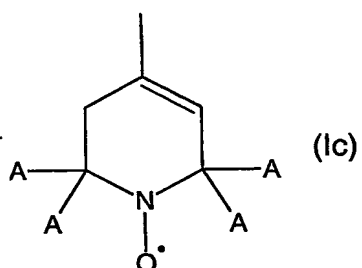
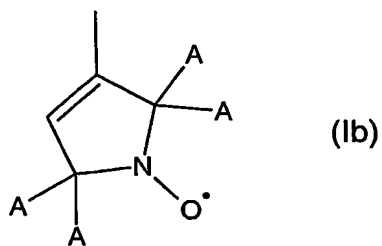
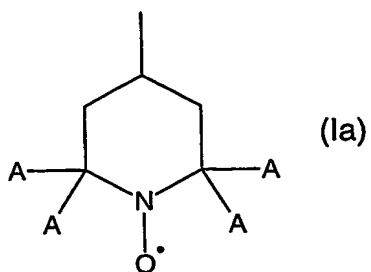
Eine besonders bevorzugte Inhibitorgruppe wird durch die folgende Formel dargestellt:



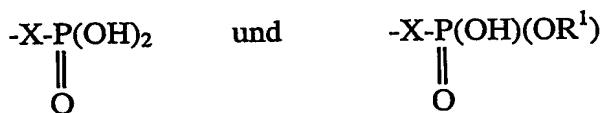
wobei jedes A unabhängig aus einem C₁-C₁₀ Alkylrest (vorzugsweise C₁-C₃) ausgewählt wird, der Alkylrest kann gegebenenfalls mit einem oder mehreren (vorzugsweise einem) Substituenten substituiert sein, die ausgewählt werden aus Halogenatomen oder C₁-C₁₀ Alkoxyresten.

Die Nitroxylfunktion ist Bestandteil eines 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Rings, der gegebenenfalls ein oder mehrere (vorzugsweise keine oder eine) Doppelbindung enthält und gegebenenfalls neben dem Stickstoffatom der Nitroxylgruppe noch ein oder mehrere (vorzugsweise ein) weitere Heteroatome, ausgewählt aus O, S und N (vorzugsweise O oder N), enthält.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die bevorzugte Inhibitorgruppe der Formel (I) ausgewählt aus:



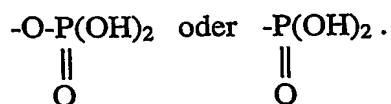
Die Sorptionsgruppe wird vorzugsweise aus P-OH-haltigen Gruppen ausgewählt, besonders bevorzugt sind:



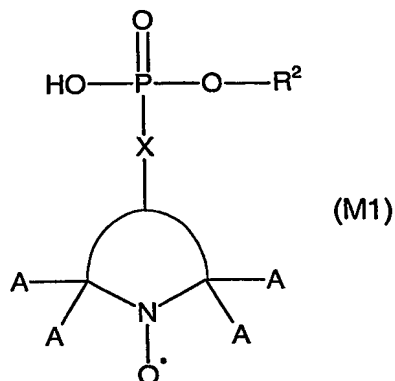
wobei R^1 ausgewählt wird aus C_1 - C_{18} Alkyl-, C_7 - C_{11} Aralkyl- und C_6 - C_{10} Arylresten, und Gemischen davon und X eine Einfachbindung, -O-, -NH oder -N(C_1 - C_{10} Alkyl)- darstellt.

R^1 ist vorzugsweise ein C_1 - C_6 Alkyl, C_7 -Aralkyl- oder C_6 Arylrest; vorzugsweise steht X für -O-.

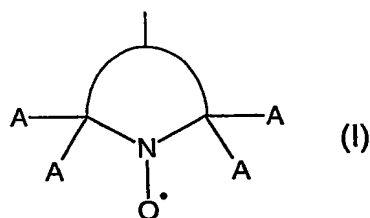
Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist die Sorptionsgruppe



Wenn es sich bei dem Stabilisator um eine monomere Verbindung handelt, wird er vorzugsweise aus Verbindungen der folgenden Formel (M1) und Gemischen davon ausgewählt:



wobei X wie vorstehend definiert ist, R² für Wasserstoff, C₁-C₁₈ Alkyl, C₇-C₁₁Aralkyl, C₆-C₁₀ Aryl oder



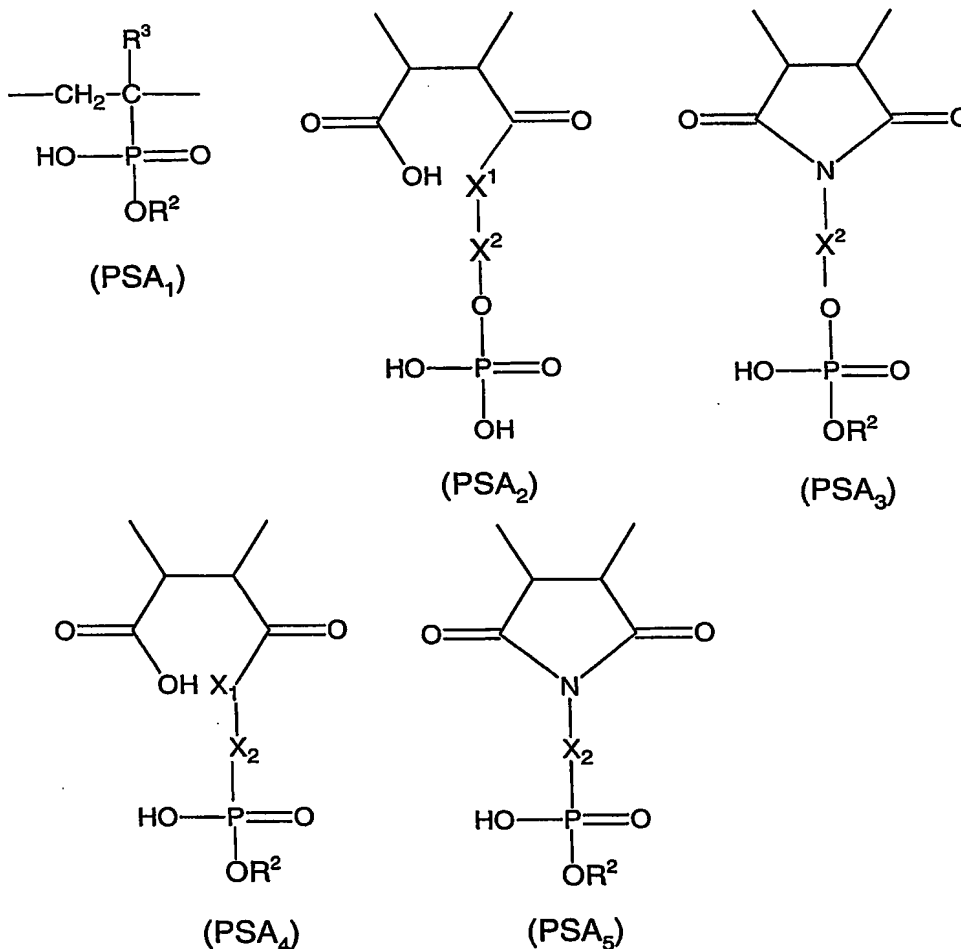
steht, jedes A unabhängig wie vorstehend definiert ist und die Nitroxylfunktion Bestandteil eines 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Rings ist, der gegebenenfalls ein oder mehrere Doppelbindungen enthält (vorzugsweise keine oder eine) und neben dem Stickstoffatom der Nitroxylgruppe gegebenenfalls noch ein oder mehr Heteroatome ausgewählt aus O, S und N, enthält (vorzugsweise kein weiteres Heteroatom oder eines ausgewählt aus O und N). Wenn R² für einen Rest der Formel (I) steht, ist dieser vorzugsweise wie vorstehend für die Inhibitorgruppe angegeben aus den Formeln (Ia) bis (If) ausgewählt.

Bei einem Stabilisator der Formel (M1) stellt R² vorzugsweise einen C₁-C₆ Alkyl-, C₇-Aralkyl- oder C₆-Arylrest oder ein Wasserstoffatom dar, besonders bevorzugt ein Wasserstoffatom. Bezüglich A ist es bevorzugt, dass alle Reste A gleich sind; besonders bevorzugt handelt es sich um Methylgruppen.

Der Stabilisator kann aber auch eine polymere Verbindung sein, an dessen polymerem Grundgerüst mindestens eine Sorptionsgruppe und mindestens eine Inhibitorgruppe gebunden sind.

Bei einem polymeren Stabilisator handelt es sich vorzugsweise um ein Copolymer, erhältlich durch Polymerisation von mindestens einem der folgenden Monomere: Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid (vorzugsweise ringgeöffnet mit C₁-C₁₀ Alkoholen), Ethylen, Propylen, Acrylsäureester (vorzugsweise C₁-C₁₀ Alkylester), Methacrylsäureester (vorzugsweise C₁-C₁₀ Alkylester), Vinylester (vorzugsweise Vinylacetat), Vinylalkohol und Styrol mit mindestens einem damit copolymerisierbaren Monomer, das als Substituenten eine Sorptionsgruppe trägt, und mindestens einem polymerisierbaren Monomer, das als Substituenten eine Inhibitorgruppe trägt.

Die die Sorptionsgruppe tragende Struktureinheit des polymeren Stabilisators weist vorzugsweise P-OH haltige Gruppen auf, insbesondere bevorzugt sind folgende Struktureinheiten:



wobei X^2 ein C_1 - C_{12} Alkandiyl oder C_6 - C_{10} Arylenrest ist, R^3 ein C_1 - C_{12} Alkyrest ist, X^1 ausgewählt wird aus -O-, -NH- und -N(C_1 - C_{10} Alkyl) und R^2 wie vorstehend definiert ist.

X^2 ist vorzugsweise ein C_2 - C_6 Alkandiyl.

R^3 ist bevorzugt - CH_3

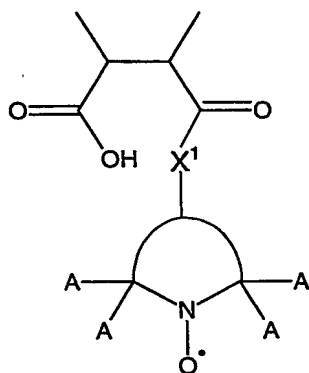
X^1 steht vorzugsweise für -O-.

R^2 hat vorzugsweise die Bedeutung Wasserstoff, C_1 - C_6 Alkyl, C_7 Aralkyl und C_6 Aryl, besonders bevorzugt Wasserstoff.

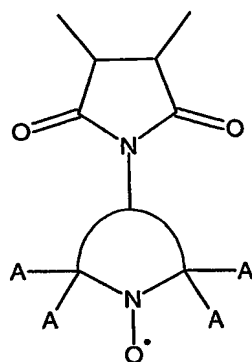
Wenn X^1 für -N(C_1 - C_{10} Alkyl) steht, hat der Alkyrest vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatome.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die Sorptionsgruppe des polymeren Stabilisators durch Formel PSA_1 wiedergegeben.

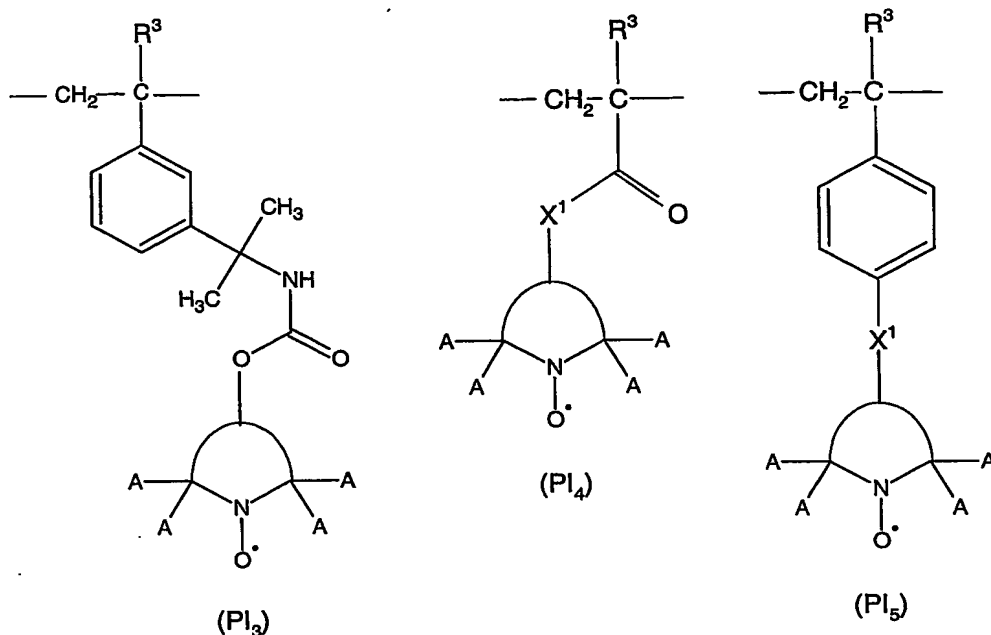
Die die Inhibitorgruppe tragende Struktureinheit des polymeren Stabilisators wird vorzugsweise ausgewählt aus:



(PI₁)



(PI₂)



wobei A wie vorstehend für einen monomeren Stabilisator definiert ist, X^1 und R^3 wie vorstehend für die Sorptionsgruppe definiert sind und die Nitroxylfunktion Bestandteil eines 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Rings ist, der gegebenenfalls ein oder mehrere Doppelbindungen enthält und neben dem Stickstoffatom der Nitroxylgruppe gegebenenfalls noch ein oder mehrere Heteroatome, ausgewählt aus O, S und N, enthalten kann.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die Inhibitorgruppe des polymeren Stabilisators durch Formel PI₁ wiedergegeben.

Es ist bevorzugt, dass mindestens 80 Gew.-% des eingesetzten Stabilisators (iii) an der hydrophilen Trägeroberfläche sorbieren, besonders bevorzugt sorbieren mindestens 90 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mindestens 95 Gew.-%.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der Sorption um eine Absorption oder Chemisorption.

Spektroskopische Untersuchungen lassen darauf schließen, dass der Stabilisator an der Trägeroberfläche sorbiert ist; vorzugsweise sind mindestens 80 Gew.-% der eingesetzten Stabilisatormenge an der hydrophilen Oberfläche des Trägers sorbiert, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-%, insbesondere bevorzugt mehr als 95 Gew.-%.

Eine Anreicherung des Stabilisators an der Oberfläche der strahlungsempfindlichen Beschichtung oder eine Migration des Stabilisators in eine gegebenenfalls vorhandene sauerstoffsperrende Deckschicht tritt nicht auf, was durch spektroskopische Untersuchungen belegt wird.

Als ethylenisch ungesättigte Monomere, Oligomere und Polymere können alle Monomere, Oligomere und Polymere mit C-C-Doppelbindungen verwendet werden, die radikalisch polymerisierbar sind und die mindestens eine C-C-Doppelbindung besitzen. Es können auch Monomere/Oligomere/Polymere mit C-C-Dreifachbindungen verwendet werden, sie sind aber nicht bevorzugt. Geeignete Verbindungen sind dem Fachmann gut bekannt und können ohne spezielle Limitierungen in der vorliegenden Erfindung genutzt werden. Bevorzugt sind Ester der Acryl- oder Methacrylsäure, der Itaconsäure, der Croton- und Isocrotonsäure, der Maleinsäure und der Fumarsäure mit einer oder mehreren ungesättigten Gruppen in Form von Monomeren, Oligomeren oder Prepolymeren. Sie können in fester oder flüssiger Form vorliegen, wobei feste und zähflüssige Formen bevorzugt sind. Zu den Verbindungen, die als Monomere geeignet sind, zählen beispielsweise Trimethylolpropantriacylat und -methacrylat, Pentaerythrittriacylat und -methacrylat, Dipentaerythritmonohydroxy-pentaacrylat und -methacrylat, Dipentaerythrithexaacrylat und -methacrylat, Pentaerythrittetraacrylat und -methacrylat, Ditrिमethylolpropanetetraacrylat und -methacrylat, Diethylenglykoldiacrylat und -methacrylat, Triethylenglykol-diacrylat und -methacrylat oder Tetraethylenglykoldiacrylat und -methacrylat. Geeignete Oligomere bzw. Prepolymere sind beispielsweise auf Urethanacrylate und -methacrylate, Epoxidacrylate und -methacrylate, Polyesteracrylate und -methacrylate, Polyetheracrylate und -methacrylate oder ungesättigte Polyesterharze.

Neben Monomeren und/oder Oligomeren können auch Polymere verwendet werden, die radikalisch polymerisierbare C-C-Doppelbindungen in der Haupt- oder Seitenkette enthalten. Beispiele hierfür sind Reaktionsprodukte von Maleinsäureanhydrid-Olefin-Copolymeren mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten; Polyester enthaltend eine Allylalkoholesterguppe; Reaktionsprodukte von polymeren Polyalkoholen mit Isocyanato(meth)acrylaten; ungesättigte Polyester; (meth)acrylat terminierte Polystyrole, Poly(meth)acrylsäure-ester, Poly(meth)acrylsäuren, Poly(meth)acrylamide und Polyether. Der Prefix „(meth)“ indiziert in diesem Zusammenhang, dass sowohl Derivate der Acrylsäure als auch der Methacrylsäure benutzt werden können.

Weitere geeignete C-C- ungesättigte radikalisch polymerisierbare Verbindungen sind z.B. in EP-A-1 176 007 beschrieben.

Es ist natürlich möglich, verschiedene Arten von Monomeren oder Oligomeren oder Polymeren im Gemisch einzusetzen, ebenso sind auch Gemische von Monomeren und Oligomeren und/oder Polymeren erfindungsgemäß einsetzbar, sowie Gemische von Oligomeren und Polymeren. Der Gewichtsanteil der radikalisch polymerisierbaren Monomere/Oligomere/Polymere beträgt vorzugsweise 35 bis 90 Gew.-%, bei Verwendung von Monomeren/Oligomeren besonders bevorzugt 45 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht der strahlungsempfindlichen Beschichtung.

Im Rahmen dieser Erfindung wird unter einem Photoinitiator eine Verbindung verstanden, die bei Belichtung Strahlung absorbieren und allein, d.h. ohne Zusatz von Coinitiatoren, Radikale bilden kann. Beispiele für geeignete Photoinitiatoren sind: Triazinderivate mit 1 bis 3 CX₃-Gruppen (wobei jedes X unabhängig voneinander aus einem Chlor- und einem Bromatom ausgewählt wird, vorzugsweise ein Chloratom ist), Hexaarylbisimidazolverbindungen, Benzoinether, Benzilketale, Oximether, Oximester, α -Hydroxy- oder α -Amino-Acetophenone, Acylphosphine, Acylphosphinoxide, Acylphosphinsulfide, Metallocene, Peroxide etc. Beispiele für geeignete Triazinderivate sind 2-Phenyl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2,4,6-Tris(trichlormethyl)-s-triazin, 2-Methyl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2-(Styryl-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2-(p-methoxystyryl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin, 2-(4-Methoxy-naphtho-1-yl)-4,6-bis-trichlormethyl-s-triazin, und 2-(4-Ethoxy-naphtho-1-yl)-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin und 2-[4-(2-Ethoxyethyl)-naphtho-1-yl]-4,6-bis(trichlormethyl)-s-triazin. Als geeignete Oximether und Oximester sind z.B. solche zu nennen, die sich von Benzoin ableiten. Bevorzugte Metallocene sind z.B. Titanocene mit 2 fünfgliedrigen Cyclopentadienylgruppen wie z.B. Cyclopentadienylgruppen und ein oder zwei sechsgliedrigen aromatischen Resten mit mindestens einem ortho-Fluoratom und gegebenenfalls außerdem einer Pyrrolgruppe; am stärksten bevorzugt unter den Metallocenen sind bis(Cyclopentadienyl)-bis-[2,6-difluor-3-(pyrr-1-yl)-phenyl]titanium und Dicyclopentadien-bis-2,4,6-trifluorphenyl-titan oder -zirkon.

In der vorliegenden Erfindung kann ein einzelner Photoinitiator eingesetzt werden oder ein Gemisch aus zwei oder mehr.

Die Photoinitiatoren können entweder alleine oder in Kombination mit einem oder mehreren Coinitiatoren verwendet werden; der Zusatz von Coinitiatoren kann die Effektivität der Photoinitiierung erhöhen.

Die Menge des/r Photoinitiator(en) ist nicht besonders beschränkt, liegt aber – wenn vorhanden – vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 25 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt bei 0,5 bis 15 Gew.%.

Im Rahmen dieser Erfindung wird unter einem Sensibilisator eine Verbindung verstanden, die bei der Belichtung Strahlung absorbieren und allein, d.h. ohne Zusatz von Coinitiatoren, *keine* Radikale bilden kann.

Als geeignete Sensibilisatoren können alle lichtabsorbierenden Verbindungen eingesetzt werden, die photooxidierbar oder photoreduzierbar sind oder die in der Lage sind, ihre Anregungsenergie auf Rezeptormoleküle zu übertragen. Beispiele für solche Farbstoffe sind Cyaninfarbstoffe, Merocyaninfarbstoffe, Oxonolfarbstoffe, Diarylmethanfarbstoffe, Triarylmethanfarbstoffe, Xanthenfarbstoffe, Coumarinderivate, Ketocoumarinfarbstoffe, Acridinfarbstoffe, Phenazinfarbstoffe, Chinoxalinfarbstoffe, Pyrroliumfarbstoffe oder Thiapyrroliumfarbstoffe, Azaanulenfarbstoffe (wie Phthalocyanine und Porphyrine), Indigofarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe, Polyarylene, Polyarylpolyene, 2,5-Diphenylisobenzofurane, 2,5-Diarylfurane, 2,5-Diarylthiofurane, 2,5-Diarylpyrrole, 2,5-Diarylcyclopentadiene, Polyarylphenylene, Polyaryl-2-pyrazoline, Carbonylverbindungen wie aromatische Ketone oder Chinone, z.B. Benzophenonderivate, Michler's Keton, Thioxantonderivate, Anthrachinonderivate und Fluorenderivate.

In der vorliegenden Erfindung kann ein Sensibilisator oder ein Gemisch aus zwei oder mehr eingesetzt werden.

Die Sensibilisatoren werden in Kombination mit einem oder mehreren Coinitiatoren verwendet. Zusätzlich können Photoinitiatoren eingesetzt werden; dies ist allerdings nicht bevorzugt.

Die Menge des/r Sensibilisators(en) ist nicht besonders beschränkt, liegt aber – wenn vorhanden – vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 15 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt bei 0,5 bis 10 Gew.%. Sind in der Beschichtung sowohl Pho-

toinitiatoren als auch Sensibilisatoren vorhanden, beträgt ihre Gesamtmenge vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 1 bis 15 Gew.%.

Im Rahmen dieser Erfindung wird unter einem Coinitiator eine Verbindung verstanden, die bei Belichtung im Wesentlichen nicht absorbieren kann und gemeinsam mit den lichtabsorbierenden Sensibilisatoren oder Photoinitiatoren Radikale bildet. Als Coinitiatoren eignen sich in der vorliegenden Erfindung z.B. Amine wie Alkanolamine oder 4-Dialkylaminbenzoesäureester, Diaryliodoniumsalze, Triarylsulfoniumsalze, Aryldiazoniumsalze, N-Arylglycinderivate, Diaryldiiminodiessigsäureverbindungen, Aryloxyessigsäure, aromatische Sulfonylhalogenide, Trihalogenmethylsulfone, Stickstoffheterocyclen mit N-Oxid-Substituenten (wie Alkoxy-Pyridiniumsalze), Stickstoffheterocyclen wie N-Benzoyloxyphtalimid, Diazosulfonate, 9,10-Dihydroanthracenderivate, Thiolverbindungen (z.B. Mercaptobenzthiazol, Mercaptobenzimidazol und Mercaptotriazol), Triazinderivate mit 1 bis 3 CX₃-Gruppen (wobei jedes X unabhängig voneinander aus einem Chlor- und einem Bromatom ausgewählt wird, vorzugsweise ein Chloratom ist), Hexaarylbisimidazolverbindungen, Benzoinether, Benzilketale, Oximether, Oximester, α -Hydroxy- oder α -Amino-Acetophenone, Acylphosphine, Acylphosphinoxide, Acylphosphinsulfide, Metallocene, Peroxide etc. Carbonylverbindungen wie aromatische Ketone oder Chinone, z.B. Benzophenonderivate, Michler's Keton, Thioxantonderivate, Anthrachinonderivate und Fluorenderivate.

Viele Coinitiatoren können auch als Photoinitiatoren wirken, wenn in ihre Absorptionsbande eingestrahlt wird. So lassen sich lichtempfindliche Schichten realisieren, die über einen breiten Spektralbereich z.B. dadurch empfindlich sind, dass ein Photoinitiator oder Sensibilisator den langwelligen Spektralbereich (IR und/oder visueller Bereich) und ein Coinitiator den kürzerwelligen Bereich (z.B. UV-Bereich) abdeckt. Dieser Effekt kann von Vorteil sein, wenn der Anwender das gleiche Material mit verschiedenen Strahlungsquellen bestrahlen will. Beispielsweise kann der Coinitiator für den IR- bzw. visuellen Bereich tatsächlich Coinitiator im Sinne der gegebenen Definition sein, während er für den UV-Bereich als Photoinitiator wirkt.

In der vorliegenden Erfindung kann ein Coinitiator oder ein Gemisch von Coinitiatoren eingesetzt werden.

Die Menge des/r Coinitiators(en) ist nicht besonders beschränkt, liegt aber vorzugsweise bei 0,2 bis 25 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt bei 0,5 bis 15 Gew.%.

Gegebenenfalls kann die strahlungsempfindliche Beschichtung der vorliegenden Erfindung außerdem ein Bindemittel oder Bindemittelgemisch enthalten. Das Bindemittel wird vorzugsweise ausgewählt aus Polyvinylacetalen, Acrylpolymeren und Polyurethanen. Es ist bevorzugt, dass das Bindemittel Säuregruppen enthält, besonders bevorzugt Carboxylgruppen. Am meisten bevorzugt sind Acrylpolymere. Bindemittel mit Säuregruppen weisen vorzugsweise eine Säurezahl im Bereich von 20 bis 180 mg KOH/g Polymer auf. Gegebenenfalls kann das Bindemittel ungesättigte Gruppen in der Hauptkette oder den Seitenketten enthalten. Solche ungesättigten Bindungen sind in Lage, eine radikalische Photopolymerisationsreaktion zu durchlaufen oder eine andere Photoreaktion, wie z.B. eine 2+2-Photocycloaddition.

Die strahlungsempfindliche Beschichtung kann außerdem kleine Mengen eines Thermopolymerisationsinhibitors enthalten, der nicht zur Sorption an der hydrophilen Oberfläche des Trägers geeignet ist. Geeignete Beispiele für Inhibitoren der Polymerisation sind z.B. Hydrochinon, p-Methoxyphenol, Di-t-butyl-p-cresol, Pyrrogalol, t-Butylcatechol, Benzochinon, 4,4'-Thio-bis-(3-methyl-6-t-butylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-t-butylphenol) und N-Nitrosophenylhydroxylaminsalze. Die Menge des nicht absorbierbaren Polymerisationsinhibitors in der strahlungsempfindlichen Beschichtung beträgt vorzugsweise 0 Gew.-% bis 5 Gew.-% bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.-%. Vielfach gelangen solche Inhibitoren über kommerzielle Monomere oder Oligomere in die strahlungsempfindliche Beschichtung und werden daher nicht ausdrücklich ausgewiesen.

Außerdem kann die erfindungsgemäße strahlungsempfindliche Beschichtung Farbstoffe oder Pigmente zum Anfärben der Schicht enthalten. Beispiele des Farbmittels sind z.B. Phthalocyaninpigmente, Azopigmente, Ruß und Titandioxid, Ethylviolett, Kristallviolett, Azofarbstoffe, Anthrachinonfarbstoffe und Cyaninfarbstoffe. Die Menge des Färbemittels beträgt vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-% bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften der gehärteten Schicht kann die strahlungsempfindliche Beschichtung außerdem weitere Additive wie Weichmacher oder anorganische Füllstoffe enthalten. Geeignete Weichmacher umfassen z.B. Dibutylphthalat, Dioctylphthalat, Didodecylphthalat, Dioctyladipat, Dibutylsebakat, Triacetylglycerin und Tricresylphosphat. Die Menge an Weichmacher ist nicht besonders beschränkt, beträgt jedoch vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 0,25 bis 5 Gew.-%.

Die strahlungsempfindliche Beschichtung kann außerdem bekannte Kettenübertragungsmittel, wie z.B. Mercaptoverbindungen, enthalten. Sie werden vorzugsweise in einer Menge

von 0 bis 15 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, verwendet, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.%.

Außerdem kann die strahlungsempfindliche Beschichtung Leucofarbstoffe enthalten, wie z.B. Leucokristallviolett und Leucomalachitgrün. Ihre Menge beträgt vorzugsweise 0 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.%.

Des weiteren kann die strahlungsempfindliche Beschichtung oberflächenaktive Mittel enthalten. Geeignete Beispiele sind siloxanhaltige Polymere, fluorhaltige Polymere und Polymere mit Ethylenoxid- und/oder Propylenoxidgruppen. Ihre Menge beträgt vorzugsweise 0 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, besonders bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.%.

Weitere optionale Bestandteile der strahlungsempfindlichen Beschichtung sind anorganische Füllstoffe, wie z.B. Al_2O_3 und SiO_2 . Sie liegen vorzugsweise in einer Menge von 0 bis 20 Gew.%, bezogen auf das Trockenschichtgewicht, vor, besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.%.

Die erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Elemente können z.B. Druckformvorläufer (insbesondere Vorläufer von Lithographiedruckplatten), Leiterplatten für integrierte Schaltungen oder Photomasken sein.

Bei der Herstellung von Druckformvorläufern wird als Träger vorzugsweise ein dimensionsbeständiges platten- bzw. folienförmiges Material verwendet. Als ein solches dimensionsbeständiges Platten- bzw. Folienmaterial wird vorzugsweise eines verwendet, das bereits bisher als Träger für Drucksachen verwendet worden ist. Zu Beispielen für einen solchen Träger gehören Papier, Papier, das mit Kunststoffen (wie Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol) beschichtet ist, eine Metallplatte oder -folie, wie z.B. Aluminium (einschließlich Aluminiumlegierungen), Zink- und Kupferplatten, Kunststofffilme aus beispielsweise Cellulosediacetat, Cellulosetriacetat, Cellulosepropionat, Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Cellulosenitrat, Polyethylenterephthalat, Polyethylen, Polystyrol, Polypropylen, Polycarbonat und Polyvinylacetat, und ein Laminat aus Papier oder einem Kunststofffilm und einem der obengenannten Metalle oder ein Papier/Kunststofffilm, der durch Aufdampfen metallisiert worden ist. Unter diesen Trägern ist eine Aluminiumplatte oder -folie besonders bevorzugt, da sie bemerkenswert dimensionsbeständig und billig ist und außerdem eine ausgezeichnete Haftung der Beschichtung zeigt. Außerdem kann eine Verbundfolie verwendet werden, bei der eine Aluminiumfolie auf einen Polyethylenterephthalatfilm auflaminiert ist.

Es ist für die vorliegende Erfindung wichtig, dass der Träger auf einer Seite eine hydrophile Oberfläche aufweist; Träger die auf der Vorder- und Rückseite eine hydrophile Oberfläche zeigen, können ebenfalls erfindungsgemäß verwendet werden. Die Hydrophilie der Oberfläche kann eine Eigenschaft des Trägermaterials selbst sein oder durch Behandlung der Trägeroberfläche mit geeigneten Mitteln, die dem Fachmann hinlänglich bekannt sind, erzeugt werden. Es ist auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung, dass der Träger selbst eine geringe Hydrophilie aufweist, die durch die Oberflächenbehandlung noch verstärkt wird.

Ein Metallträger, insbesondere ein Aluminiumträger, wird vorzugsweise mindestens einer Behandlung ausgewählt aus Aufrauung (z.B. durch Bürsten im trockenen Zustand, oder Bürsten mit Schleifmittel-Suspensionen oder auf elektrochemischem Wege, z.B. mit einem Salzsäureelektrolyten) anodischen Oxidation, und Hydrophilisierung unterworfen.

Zur Verbesserung der hydrophilen Eigenschaften der Oberfläche des aufgerauten und gegebenenfalls anodisch in Schwefel- oder Phosphorsäure oxydierten Metallträgers kann dieser einer Nachbehandlung mit einer wässrigen Lösung von Natriumsilicat, Calciumzirkoniumfluorid, Polyvinylphosphonsäure oder Phosphorsäure unterworfen werden. Im Rahmen dieser Erfindung umfasst der Ausdruck "Träger" auch einen gegebenenfalls vorbehandelten Träger, der z.B. eine hydrophilisierende Schicht auf der Oberfläche aufweist.

Die Details der o.g. Substratvorbehandlung sind dem Fachmann hinlänglich bekannt.

Die strahlungsempfindliche Beschichtung gemäß der vorliegenden Erfindung wird mit üblichen Beschichtungsverfahren auf die hydrophile Oberfläche des Trägers aufgebracht. Haben Vorder- und Rückseite des Trägers eine hydrophile Oberfläche, kann auf beiden Seiten eine strahlungsempfindliche Beschichtung aufgebracht werden; es ist bevorzugt, dass bei den erfindungsgemäßen Elementen nur auf einer Seite des Trägers eine strahlungsempfindliche Beschichtung aufgebracht wird.

Die erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Elemente können folgendermaßen hergestellt werden:

Mit Hilfe bekannter Beschichtungsverfahren (z.B. Schleuderbeschichtung, Tauchbeschichtung, Beschichtung mittels Rakel) wird ein strahlungsempfindliches Gemisch, umfassend

- (i) mindestens ein radikalisch polymerisierbares Monomer und/oder Oligomer und/oder Polymer mit jeweils mindestens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe,

- (ii) mindestens einen Absorber, ausgewählt aus Polymerisationsinitiatoren und Sensibilisatoren, der Strahlung einer Wellenlänge im Bereich von 250 bis 1200 nm absorbieren kann,
- (iii) mindestens einen Stabilisator, der im Molekül mindestens einen zur Sorption an der hydrophilen Oberfläche des Trägers fähigen Rest und mindestens einen Rest, der die radikalische Polymerisation inhibieren kann, enthält,
- (iv) ein Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und
- (v) gegebenenfalls mindestens ein Additiv ausgewählt aus Coinitiatoren, die nach der Anregung des Initiators oder Sensibilisators durch Strahlung einer Wellenlänge im Bereich von 250 bis 1200 nm Radikale bilden, alkalilöslichen Bindemitteln, Farbmitteln, Weichmachern, Kettenübertragungsmitteln, Leucofarbstoffen, anorganischen Füllstoffen, oberflächenaktiven Mitteln und nicht zur Sorption an der Trägeroberfläche geeigneten Polymerisationsinhibitoren,

auf die hydrophile Oberfläche des Trägers.

Spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass es zu einer Anreicherung des Stabilisators auf der Trägeroberfläche kommt; gemäß einer bevorzugten Ausführungsform reichern sich mindestens 80 Gew.% des eingesetzten Stabilisators an der Trägeroberfläche an, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.%, und insbesondere bevorzugt mehr als 95 Gew.%.

Sofern die Vorder- und Rückseite des Trägers eine hydrophile Oberfläche aufweisen, kann - falls gewünscht - auf beiden Seiten eine Beschichtung aufgebracht werden.

Anschließend wird getrocknet und gegebenenfalls mit bekannten Methoden eine sauerstoffsperrende Deckschicht aufgebracht.

Als Lösungsmittel sind niedrigere Alkohole (z.B. Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol), Glykoletherderivate (z.B. Ethylenglykolmonomethylether, Propylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonomethyletheracetat und Propylenglykolmonomethyletheracetat), Ketone (z.B. Methylethylketon, Methyl-iso-butylketon), Ester (z.B. Essigsäureethylester und Essigsäurebutylester), Aromate (z.B. Toluol und Xylol) und dipolar aprotische Lösungsmittel (z.B. THF, Dimethylformamid und N-Methylpropyrrolidon) geeignet. Der Feststoffgehalt des aufzubringenden strahlungsempfindlichen Gemisches hängt vom verwendeten Beschichtungsverfahren ab und beträgt vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%.

Alternativ können die erfindungsgemäßen strahlungsempfindliche Elemente mit folgendem 2-stufigen Beschichtungsverfahren hergestellt werden:

In einem ersten Schritt wird mittels bekannter Beschichtungsverfahren ein nicht strahlungsempfindliches Gemisch umfassend mindestens ein Lösungsmittel und mindestens einen Stabilisator, der im Molekül mindestens einen zur Sorption am Träger fähigen Rest und mindestens einen Rest, der die radikalische Polymerisation inhibieren kann, enthält, aufgebracht. Unter „nicht strahlungsempfindlichem Gemisch“ wird hier ein Gemisch verstanden, welches weder Photoinitiatoren noch Sensibilisatoren noch Cointiatoren enthält.

Nach dem Trocknen wird darauf in einem zweiten Beschichtungsschritt ein strahlungsempfindliches Gemisch umfassend

- (i) mindestens ein radikalisch polymerisierbares Monomer und/oder Oligomer und/oder Polymer mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe;
- (ii) mindestens einen Absorber, ausgewählt aus Polymerisationsinitiatoren und Sensibilisatoren, der Strahlung einer Wellenlänge im Bereich von 20 bis 1200 nm absorbieren kann; und
- (iii) ein Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, und
- (iv) gegebenenfalls mindestens ein Additiv ausgewählt aus Cointiatoren, die nach der Anregung des Initiators oder Sensibilisators durch Strahlung einer Wellenlänge im Bereich von 250 bis 1200 nm Radikale bilden, alkalilöslichen Bindemitteln, Farbmitteln, Weichmachern, Kettenübertragungsmitteln, Leucofarbstoffen, anorganischen Füllstoffen, oberflächenaktiven Mitteln und nicht zur Sorption an der Trägeroberfläche geeigneten Polymerisationsinhibitoren,

aufgebracht.

Auch bei diesem 2-stufigen Verfahren gilt, dass gegebenenfalls auf beiden Seiten des Trägers beschichtet werden kann und auf die getrocknete strahlungsempfindliche Beschichtung eine sauerstoff-sperrende Deckschicht aufgebracht werden kann.

Spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass sich der Stabilisator beim Aufbringen des strahlungsempfindlichen Gemisches nicht homogen in diesem verteilt; vorzugsweise bleiben mindestens 80 Gew.% des eingesetzten Stabilisators auf der Trägeroberfläche, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.%, und insbesondere bevorzugt mehr als 95 Gew.%.

Die strahlungsempfindliche Beschichtung der erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Elemente kann aus mehreren „Lagen“ aufgebaut sein. Es ist nicht erforderlich, dass alle Bestandteile der strahlungsempfindlichen Beschichtung gleichmäßig über die ganze Dicke der strahlungsempfindlichen Beschichtung verteilt sind; so wird auch der an der Trägeroberfläche sorbierte Stabilisator zur strahlungsempfindlichen Beschichtung gezählt.

Das zusätzliche Aufbringen einer wasserlöslichen sauerstoff-sperrenden Deckschicht auf die strahlungsempfindliche Schicht kann von Vorteil sein. Zu den für die Deckschicht geeigneten Polymeren gehören u.a. Polyvinylalkohol, Polyvinylalkohol/Polyvinylacetatcopolymere, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyrrolidon/Polyvinylacetatcopolymere und Gelatine. Vorzugsweise wird die Zusammensetzung für die sauerstoffsperrende Deckschicht in Form einer Lösung in Wasser oder einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel aufgebracht; auf jeden Fall wird das Lösungsmittel so ausgewählt, dass sich die bereits vorhandene strahlungsempfindliche Beschichtung nicht auflöst. Das Schichtgewicht der Deckschicht kann z.B. 0,1 bis 4 g/m² betragen, und besonders bevorzugt 0,3 bis 2 g/m². Die erfindungsgemäßen Druckplatten-vorläufer haben jedoch auch ohne Deckschicht exzellente Eigenschaften. Die Deckschicht kann auch Mattierungsmittel (d.h. organische oder anorganischen Partikel mit 2 bis 20 µm Teilchengröße) enthalten, die bei der Kontaktbelichtung die Planlage des Films erleichtern. Wenn eine Deckschicht vorhanden ist, ist diese im wesentlichen frei von erfindungsgemäß eingesetzten Stabilisator. Die Deckschicht im Sinne der vorliegenden Erfindung ist durchlässig für Strahlung; es finden in dieser Schicht im wesentlichen keine photochemischen Reaktionen statt, wodurch sie sich deutlich von der strahlungsempfindlichen Beschichtung unterscheidet.

Die so hergestellten Druckplattenvorläufer werden in der dem Fachmann bekannten Weise mit Strahlung einer geeigneten Wellenlänge bildweise belichtet und anschließend mit einem handelsüblichen wässrigen alkalischen Entwickler entwickelt. Nach dem bildweisen Belichten, d.h. vor dem Entwickeln, kann eine Wärmebehandlung bei 50 bis 180°C, vorzugsweise 90-150°C, vorgenommen werden. Die entwickelten Platten können auf übliche Weise mit einem Konservierungsmittel ("Gummierung") behandelt werden. Die Konservierungsmittel sind wässrige Lösungen von hydrophilen Polymere, Netzmitteln und weiteren Zusätzen.

Es ist weiterhin günstig, für bestimmte Anwendungen die mechanische Festigkeit der druckenden Schichten durch eine Wärmebehandlung (sogenanntes „Einbrennen“) und/oder Kombination von Einbrennen und Flutbelichtung (z.B. mit UV-Licht) zu erhöhen. Dazu wird vor dieser Behandlung die Platte zunächst mit einer Lösung behandelt, die die Nicht-

bildstellen so schützt, dass die Wärmebehandlung keine Farbannahme dieser Bereiche hervorruft. Eine hierfür geeignete Lösung ist z.B. in US-A-4,355,096 beschrieben. Das Einbrennen wird bei einer Temperatur im Bereich von 150-250°C vorgenommen. Druckplatten, die mit erfindungsgemäßen Druckplattenvorläufern hergestellt wurden, zeigen jedoch auch ohne Wärmebehandlung hervorragende Eigenschaften. Wird sowohl eingebrannt als auch flutbelichtet, können die beiden Behandlungsschritte gleichzeitig oder nacheinander erfolgen.

Lithographie-Druckplattenvorläufer gemäß der vorliegenden Erfindung zeichnen sich durch eine verbesserte Lichtempfindlichkeit bei gleichzeitig guter Lagerbeständigkeit aus; die entwickelten Druckplatten zeigen ausgezeichnete Abriebbeständigkeit, wodurch hohe Auflagen möglich sind.

Die Erfindung wird an Hand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Herstellungsbeispiel 1

In 65 g Methylethylketon wurden 13,54 g Vinylphosphonsäure (0,125 mol), 12,26 g Maleinsäureanhydrid (0,125 mol), 25,03 g Methylmethacrylat (0,25 mol) und 0,25 g AIBN (0,0015 mol) gelöst. Die Lösung wurde gerührt und unter einer Stickstoffatmosphäre 8 Stunden erhitzt. Der Feststoffgehalt der Lösung betrug 38,2 Gew.-%. Zu 2,28 g dieser Lösung wurden 0,35 g 4-Amino-TEMPO zugegeben und die Lösung wurde 3 Stunden unter Rühren auf 60°C erhitzt. Dann wurden 0,0045 g reines Methylamin (eine entsprechenden Menge einer 2 molaren THF Lösung wurde verwendet) zugegeben und die Lösung wurde eine weitere Stunde bei 60°C gehalten. Die Lösung wurde bis zur Verwendung in einem Kühlschrank aufbewahrt.

Beispiele 1 bis 4 und Vergleichsbeispiele 1 bis 12

Eine elektrochemisch aufgeraute und anodisierte Aluminiumfolie wurde einer Behandlung mit einer wässrigen Lösung von Polyvinylphosphonsäure (PVPA) unterzogen und nach dem Trocknen mit einer wie in Tabelle 1 beschriebenen wässrigen Lösung beschichtet und getrocknet; dadurch wurde ein Vorläufer einer lithographischen Druckplatte erhalten.

Tabelle 1: Beschichtungslösung

0,82 g	eines Terpolymers hergestellt durch Polymerisation von 476 Gewichtsteilen Styrol, 476 Gewichtsteilen Methylmethacrylat und 106 Gewichtsteilen Methacrylsäure
0,1 g	Kayamer PM-2 (1 mol Phosphorsäure verestert mit 1,5 mol Hydroxyethylmethacrylat von Coa Corp. Ltd., Japan)
0,2 g	Mercapto-3-triazol
3,58 g	einer 80%igen Methylethylketon-Lösung eines Urethanacrylats hergestellt durch Umsetzung von Desmodur N 100® (erhältlich von Bayer) mit Hydroxyethylacrylat und Pentaerythrittriacylat; Doppelbindungsgehalt: 0,5 Doppelbindungen pro 100 g, wenn alle Isocyanatgruppen komplett mit den Hydroxygruppen enthaltenen Acrylaten abreagiert haben
0,41 g	Ditrimethylolpropanetraacrylat
1,25 g	einer Dispersion in Propylenglycolmonomethylether enthaltend 7,25 Gew.-% Kupferphthalocyanin und 7,25 Gew.-% eines Polyvinylacetal-Bindemittels enthaltend 39,9 mol% Vinylalkoholgruppen, 1,2 mol% Vinylacetatgruppen, 15,4 mol% Acetalgruppen abgeleitet von Acetaldehyd, 36,1 mol% Acetalgruppen abgeleitet von Butyraldehyd und 7,4 mol% Acetalgruppen abgeleitet von 4-Formylbenzoesäure
0,115 g	Bis(cyclopentadienyl)-bis-[2,6-difluoro-3-(pyrr-1-yl)-phenyl]titanium
0,16 g	Diphenyliodoniumchlorid
0,15 g	Ethyleosin
X g	Additiv gemäß Tabelle 2
45 ml	Propylenglycolmonomethylether
5 ml	Aceton

Die Lösung wurde filtriert, auf den lithographischen Träger aufgebracht und die Beschichtung 5 Minuten bei 90°C getrocknet. Das Trockenschichtgewicht der Photopolymerschicht betrug etwa 2 g/m².

Die erhaltenen Proben wurden durch Beschichten mit einer wässrigen Lösung von Poly(vinylalkohol) (Airvol 203 von Airproducts, mit einem Hydrolysegrad von 88%) mit einer Deckschicht versehen; die Deckschicht weist nach dem Trocknen bei 90°C für 5 Minuten ein Trockenschichtgewicht von etwa 3 g/m² auf.

Der Druckplattenvorläufer wurde mit einer Wolframlampe mit einem Metallinterferenzfilter für 532 nm 60 Sekunden lang durch einen Silberfilmgraukeil mit einer Dichte im Bereich vom 0,15 bis 1,95, wobei die Dichteinkremente etwa 0,15 betrugen (UGRA Keil), belichtet. Unmittelbar nach dem Belichten wurde die Platte für 2 Minuten in einem Ofen bei 90°C erhitzt.

Anschließend wurde die belichtete Platte 30 Sekunden mit einer Entwicklerlösung behandelt, welche enthielt:

3,4 Gewichtsteile Rewopol NLS 28® (erhältlich von REWO)
1,1 Gewichtsteile Diethanolamin
1,0 Gewichtsteile Texapon 842® (erhältlich von Henkel)
0,6 Gewichtsteile Nekal BX Paste® (erhältlich von BASF)
0,2 Gewichtsteile 4-Toluolsulfonsäure und
93,7 Gewichtsteile Wasser

Anschließend wurde die Entwicklerlösung nochmals 30 Sekunden mit einem Tampon auf der Oberfläche verrieben und dann die gesamte Platte mit Wasser abgespült. Nach dieser Behandlung verblieben die belichteten Teile auf der Platte. Zur Beurteilung der Lichtempfindlichkeit wurde die Platte im nassen Zustand mit einer Druckfarbe eingeschwärzt.

Zur Beurteilung der Lagerbeständigkeit der Platten wurden die unbelichteten Druckplatten-vorläufer 60 Minuten bei 90°C in einem Ofen gelagert, dann belichtet und wie vorstehend beschrieben entwickelt (Lagerbeständigkeitstest).

Zur Beurteilung des Spielraums bei der Erhitzung wurden die entwickelten Platten mit einer Infrarotwärmestation NE459/125P von BasysPrint erwärmt, wobei die Plattengeschwindigkeit 60 cm/min betrug und die Temperatur auf der Plattenoberfläche gemessen mit einem Thermaxtemperaturstreifen auf der Plattenrückseite 140°C betrug (Test auf Erhitzungsspielraum).

Zur Herstellung einer lithographischen Druckplatte wurde eine bildgebende Schicht auf eine Aluminiumfolie wie vorstehend beschrieben aufgebracht, belichtet, erhitzt, entwickelt und nach dem Spülen mit Wasser die entwickelte Platte abgerieben und mit einer wässrigen Lösung von 0,5% Phosphorsäure und 6% Gummiarabikum gummiert. Die so hergestellte Platte wurde in eine Bogenoffsetdruckmaschine eingespannt und eine abrasive Druckfarbe (Offset S 7184 erhältlich von Sun Chemical, enthaltend 10% Kaliumcarbonat) verwendet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Um die Sorption des Stabilisators auf der Oberfläche der lithographischen Platte zu belegen, wurden folgende Experimente durchgeführt (Tabelle 3):

- Die Photopolymerschicht wurde so auf den lithographischen Träger (Al-Folie) aufgebracht, dass ein Trockenschichtgewicht von 2 g/m^2 , wie vorstehend beschrieben, erhalten wurde; die Zusammensetzungen der Proben waren die gleichen wie in Tabelle 1 und Tabelle 2 beschrieben. Auf die Photopolymerschicht wurde eine sauerstoff-sperrende Deckschicht mit 3 g/m^2 Trockenschichtgewicht aufgebracht.
- Die Deckschicht wurde mit H_2O abgewaschen.
- Die sich auf der Al-Folie befindende Photopolymerschicht wurde mittels Methylethylketon abgetragen (20 ml Methylethylketon pro 500 cm^2).
- Die Photopolymerschicht wurde auf eine Polyesterfolie aufgebracht, wobei ein Trockenschichtgewicht von 2 g/m^2 erhalten wurde. Wie bei der Al-Folie wurde auch hier eine sauerstoff-sperrende Deckschicht mit 3 g/m^2 Trockenschichtgewicht aufgebracht.
- Die Deckschicht wurde abgewaschen.
- Die sich auf der Polyesterfolie befindende Photopolymerschicht wurde mittels Methylethylketon abgetragen (20 ml Methylethylketon pro 500 cm^2).
- Von den beiden Proben der abgelösten Photopolymerschicht (1. abgelöst von Al-Träger und 2. abgelöst von Polyesterfolie) wurden EPR Spektren aufgenommen und die Signalintensität verglichen. Die erhaltenen EPR Spektren zeigten ein typisches Dreilinienspektrum mit einer Hyperfein-Aufspaltung von etwa $13,7$ Gauss und einen g -Wert von etwa $2,0051$. Durch Integration der Signalintensität der vom lithographischen Träger abgelösten Probe der Photopolymerschicht (S1) und der von der Polyesterfolie abgelösten Probe der Photopolymerschicht (S2) wurde die Menge an Nitroxylradikalen berechnet. Der Wert der Polyesterprobe, von der die Photopolymerschicht entfernt worden war, diente als Referenzwert und wurde als 100% festgesetzt. Der Prozentsatz an sorbiertem Nitroxylradikal wurde wie folgt berechnet:

$$R\% = 100\% - (S1/S2) \cdot 100\%$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Die in Tabelle 3 zusammengefassten Ergebnisse zeigen deutlich, dass die erfindungsgemäßen Stabilisatoren zu fast 100% auf der Oberfläche der lithographischen Platte sorbiert wa-

ren. Die Nitroxylradikalverbindungen der Vergleichsbeispiele 1 bis 8 und 11 bis 14 zeigten praktisch keinerlei Wechselwirkung mit der Oberfläche des lithographischen Trägers.

Außerdem ist aus Tabelle 2 ersichtlich, dass durch die Verwendung der Stabilisatoren die Lagerbeständigkeit und der Erhitzungsspielraum verbessert wurde, ohne die Empfindlichkeit wesentlich zu beeinträchtigen. Stabilisatoren ohne zur Sorption an der Trägersoberfläche befähigter funktioneller Gruppen verbessern zwar die Lagerbeständigkeit und den Erhitzungsspielraum in ein paar Fällen, aber sie verschlechtern die Empfindlichkeit wesentlich.

Die Schlussfolgerung ist, dass sowohl die Inhibitorgruppe als auch die Sorptionsgruppe essentiell sind für ein Additiv, das zu einer verbesserten Lagerbeständigkeit und einem größeren Spielraum beim Erhitzen führt, ohne dass es zu einer negativen Beeinflussung der Lichtempfindlichkeit der Platte kommt.

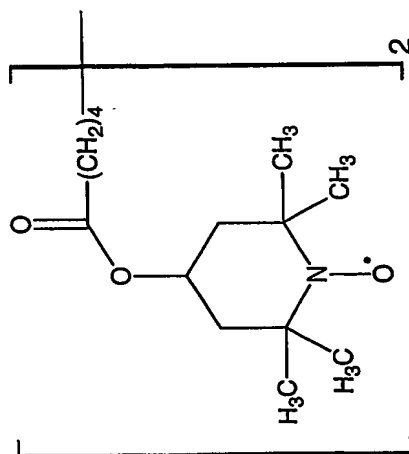
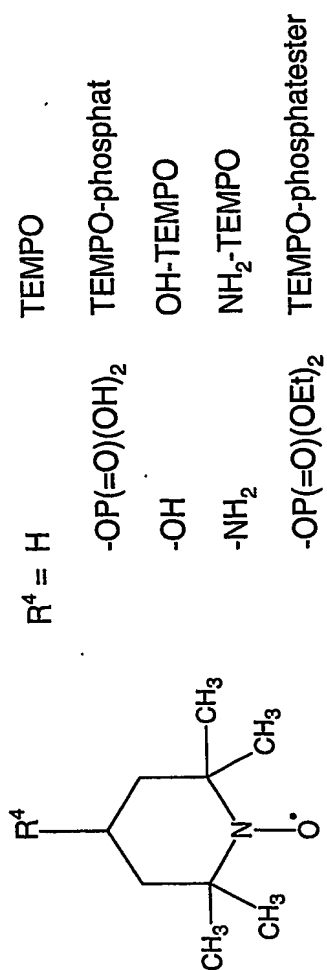
Tabelle 2

Beispiel	Stabilisator aufgebracht als Bestandteil des strahlungsempfindlichen Gemisches ⁸⁾	Stabilisator aufgebracht zwischen lithographischem Träger und strahlungsempfindlicher Schicht ⁸⁾	Graukeil 532nm ¹⁾	Graukeil 532nm ¹⁾ 60 min/90° ⁶⁾	Graukeil 532 nm ¹⁾ 140°C/60 cm min ⁷⁾	Druckergebnisse
Vergleich 1	keines	keines	3/8 bis 9	3/7	nicht entwickelbar	Abrieb sichtbar nach 170 000 Kopien
1	0,00005 g TEMPO-Phosphat	keines	3/8	3/8	3/8	Abrieb sichtbar nach 170 000 Kopien
	0,00010 g TEMPO-Phosphat	keines	3/8	3/8	3/8	nicht bestimmt
	0,00015 g TEMPO-Phosphat	keines	3/8	3/8	3/8	Abrieb sichtbar nach 160 000 Kopien
2	0,0005 g Copolymer gemäß Herstellungsbeispiel 1	keines	3/8	3/8	3/8	Abrieb sichtbar nach 160 000 Kopien
3	keines	0,0006 g/m ² TEMPO-Phosphat	3/8 bis 9	3/8	3/8	Abrieb sichtbar nach 180 000 Kopien
4	keines	0,0012 g/m ² Copolymer gemäß Herstellungsbeispiel 1	3/8	3/8	3/8	Abrieb sichtbar nach 170 000 Kopien
Vergleich 2	0,0015 g OH-TEMPO	keines	2/8	1/5 bis 6	1/5 bis 6	Abrieb sichtbar nach 130 000 Kopien
Vergleich 3	keines	0,0006 g/m ² OH-TEMPO	2/6	2/6	3/6	Abrieb sichtbar nach 140 000 Kopien
Vergleich 4	0,0025 g TEMPO	keines	2/6	2/5	nicht entwickelbar	nicht bestimmt
Vergleich 5	0,0025 g TEMPO-Phosphat	keines	2/6	2/5	nicht entwickelbar	Abrieb sichtbar nach 120 000 Kopien
Vergleich 6	0,0006 g Carboxy-Proxyl	keines	2/8	2/6	nicht entwickelbar	nicht bestimmt
	0,00125 g Carboxy-Proxyl	keines	2/6	2/6	1/6	Abrieb sichtbar nach 100 000 Kopien
Vergleich 7	0,00005 g NH ₂ -TEMPO	keines	2/7	2/6	nicht entwickelbar	nicht bestimmt
	0,0001 g NH ₂ -TEMPO	keines	2/6	2/5	1/4	nicht bestimmt
Vergleich 8	0,000125 g CGS-160	keines	2/6	1/4	nicht entwickelbar	nicht bestimmt
	0,0005 g CGS-160	keines	1/3	1/2	1/2	nicht bestimmt
Vergleich 9	0,0001 g 4-Methoxyphenol	keines	3/6	3/6	nicht entwickelbar	Abrieb sichtbar nach 120 000 Kopien
Vergleich 10	0,005 g Irganox 1010 ⁹⁾	keines	2/6	2/6	nicht entwickelbar	Abrieb sichtbar nach 120 000 Kopien

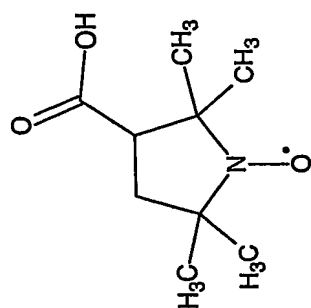
Vergleich 11	0,00025 g Polymer mit TEMPO-Gruppen gemäß WO 96/34314 ²⁾	keines	2/6	2/5	nicht entwickelbar	Abrieb sichtbar nach 150 000 Kopien
	0,0005 g Polymer mit TEMPO-Gruppen gemäß WO 96/34314 ²⁾	keines	2/4	2/4	2/3	Abrieb sichtbar nach 140 000 Kopien
Vergleich 12	3)	keines	3/6	3/6	nicht entwickelbar	Abrieb sichtbar nach 140 000 Kopien
Vergleich 13	Q-1301	keines	2/5	2/5	nicht entwickelbar	Abrieb sichtbar nach 110 000 Kopien
Vergleich 14	0,050 g Phosphorsäure	keines	3/6	2/5	nicht entwickelbar	nicht bestimmt

Fußnoten für Tabelle 2

- 1) Der erste Wert gibt die vollgedeckten Stufen des eingefärbten Graukeils an, und der zweite Wert gibt die erste Stufe an, die keine Farbe angenommen hat.
- 2) Das Polymer wurde gemäß WO 96/34314 durch Umsetzung eines Maleinsäureanhydrid-Ethylen-Copolymers mit 4-Amino-TEMPO und Taurin hergestellt.
- 3) 0,05 % des wie vorstehend und 2) beschriebenen Polymers befanden sich in der Deckschicht.
- 4) Irganox 1010 ist ein kommerziell erhältlicher Inhibitor von CIBA Specialities/Schweiz; es handelt sich um Pentaerythrit-tetrakis-(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat).
- 5) Q-1301 ist ein kommerziell erhältlicher Inhibitor von Wako Chemicals Ltd./Japan; es handelt sich um N-Nitrosophenylhydroxylamin-Aluminiumsalz.
- 6) Lagerbeständigkeit: Ergebnis erhalten nach 60-minütiger Lagerung des unbelichteten Plattenvorläufers bei 90°C.
- 7) Test auf Erhitzungsspielraum: Ergebnis erhalten nach Erhitzen der entwickelten Platte auf 140°C in einem Durchlauföfen.
- 8) Die Abkürzungen der Additive haben folgende Bedeutungen:



CGS-160



Carboxy-Proxyl

Tabelle 3

EPR Versuch Nr.	Additiv X in der Beschichtungslösung	Additiv Y aufgebracht zwischen lithographi- schem Träger und Photopolymerschicht	R%
1	keines	keines	kein Signal erhalten
2	0,0025 g TEMPO-Phosphat	keines	98%
3	0,0075 g Copolymer gemäß Herstellungsbeispiel 1	keines	95%
4	keines	0,001 g/m ² TEMPO-Phosphat	100%
5 *	0,0025 g OH-TEMPO	keines	<5%
6 *	0,0025 g TEMPO	keines	<5%
7 *	0,0025 g TEMPO-Phosphatester	keines	<5%
8 *	0,00125 g Carboxyl-Proxyl 0,0025 g Carboxyl-Proxyl	keines keines	<5% <5%
9 *	0,0025 g NH ₂ -TEMPO	keines	<5%
10 *	0,00125 g CGS-169 0,005 g CGS-169	keines keines	<5% <5%
11 *	0,0075 g Polymer mit TEMPO-Gruppen gemäß WO 96/34314 ²⁾	keines	<5%

* Vergleich

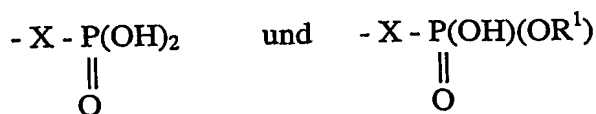
KPG Inv. 1200
 Kodak Polychrome Graphics LLC
 u.Z.: G 2490 DE

Patentansprüche

1. Strahlungsempfindliches Element, umfassend

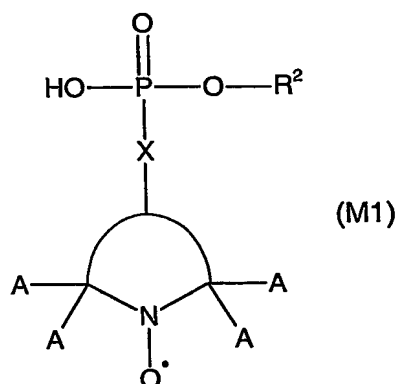
- (a) einen Träger mit mindestens einer hydrophilen Oberfläche und
- (b) eine strahlungsempfindliche Beschichtung auf mindestens einer hydrophilen Oberfläche des Trägers, wobei die Beschichtung umfasst:
 - (i) mindestens ein radikalisch polymerisierbares Monomer und/oder Oligomer und/oder Polymer mit jeweils mindestens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe,
 - (ii) mindestens einen Absorber, ausgewählt aus Photoinitiatoren und Sensibilisatoren, der die Strahlung einer Wellenlänge im Bereich von 250 bis 1200 nm absorbieren kann, und
 - (iii) mindestens einen Stabilisator, der im Molekül mindestens einen Rest, der die radikalische Polymerisation inhibieren kann, enthält, sowie mindestens einen anderen Rest, der zur Sorption an der hydrophilen Oberfläche des Trägers geeignet ist.

2. Strahlungsempfindliches Element gemäß Anspruch 1, wobei der mindestens eine zur Sorption am Träger fähige Rest des Stabilisatormoleküls ausgewählt ist aus

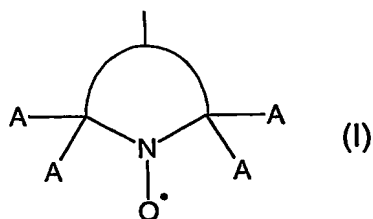


wobei R¹ ausgewählt wird aus C₁-C₁₈ Alkyl-, C₇-C₁₁ Aralkyl- und C₆-C₁₀ Arylresten und X eine Einfachbindung, -O-, -NH- oder -N(C₁-C₁₀ Alkyl)-darstellt.

3. Strahlungsempfindliches Element gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei der mindestens eine die radikalische Polymerisation inhibierende Rest des Stabilisatormoleküls von stabilen Radikalen, Mono-, Di- oder Trihydroxyaromaten, Chinonen, Nitroverbindungen und Gemischen davon stammt.
4. Strahlungsempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei es sich bei dem Stabilisator um eine monomere Verbindung handelt.
5. Strahlungsempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei es sich bei dem Stabilisator um eine polymere Verbindung handelt.
6. Strahlungsempfindliches Element gemäß Anspruch 4, wobei der Stabilisator aus Verbindungen der Formel M1 und Gemischen davon ausgewählt ist:



wobei X eine Einfachbindung, - O -, - NH - oder - N (C₁-C₁₀ Alkyl) - darstellt, R² für Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, C₇-C₁₁ Aralkyl, C₆-C₁₀ Aryl oder

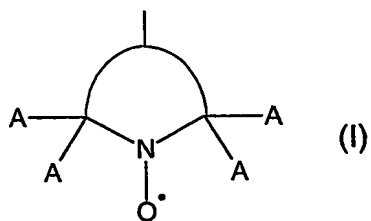


steht,

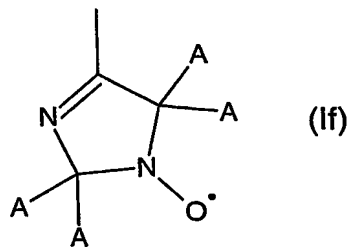
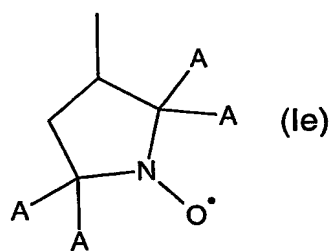
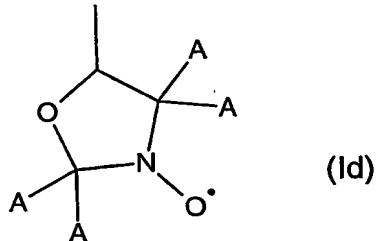
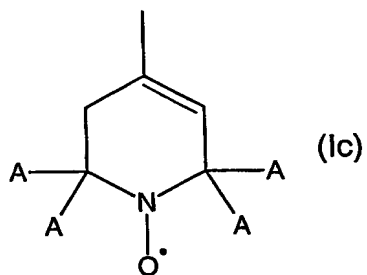
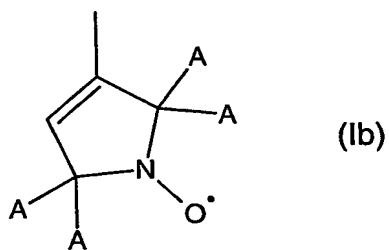
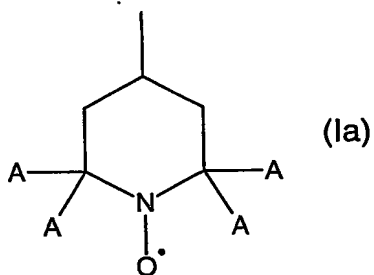
jedes A unabhängig aus einem gegebenenfalls substituierten C₁-C₁₀ Alkylrest ausgewählt wird und die Nitroxylfunktion Bestandteil eines 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Rings ist, der gegebenenfalls ein oder mehrere Doppelbindungen enthält und ne-

ben dem Stickstoffatom der Nitroxylgruppe gegebenenfalls noch ein oder mehrere Heteroatome, ausgewählt aus O, S und N, enthält.

7. Strahlungsempfindliches Element gemäß Anspruch 6, wobei die Einheit



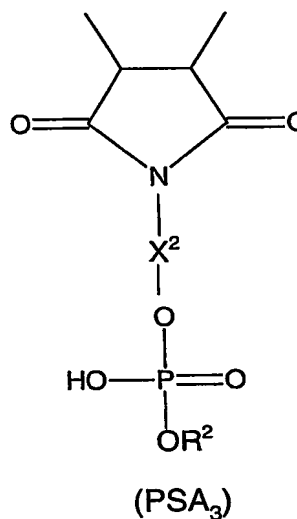
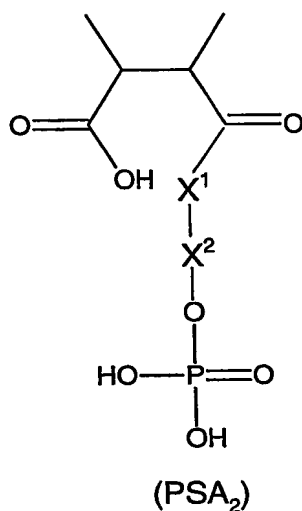
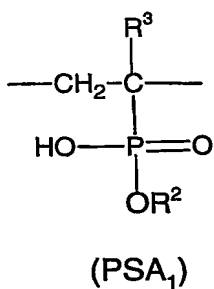
ausgewählt wird aus

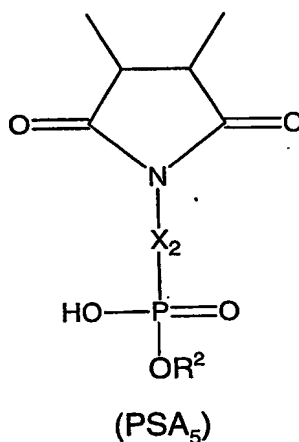
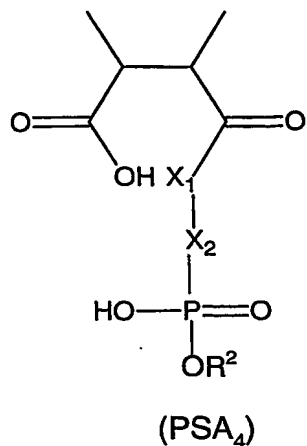


8. Strahlungsempfindliches Element gemäß Anspruch 6 oder 7, wobei X für – O – steht.

9. Strahlungsempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 6 bis 8, wobei R² ein Wasserstoffatom ist.

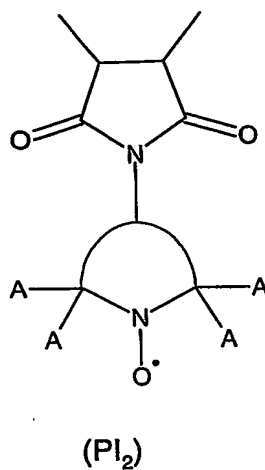
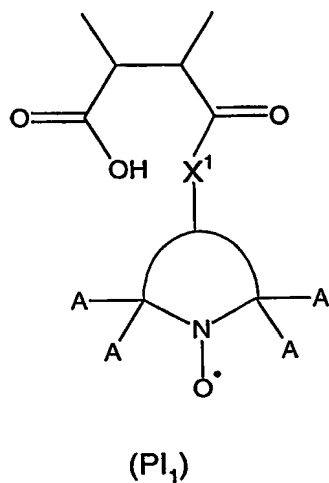
10. Strahlungsempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 6 bis 9, wobei alle Reste A für Methylgruppen stehen.
11. Strahlungsempfindliches Element gemäß Anspruch 5, wobei es sich bei dem polymeren Stabilisator um ein Copolymer handelt, erhältlich durch Polymerisation von mindestens einem der folgenden Monomere: Fumarsäure, Maleinsäureanhydrid, Ethylen, Propylen, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, Vinylester, Vinylalkohol und Styrol, mit mindestens einem damit copolymerisierbaren Monomer, das als Substituenten mindestens eine Sorptionsgruppe aufweist, und mindestens einem polymerisierbaren Monomer, das als Substituenten mindestens eine Inhibitorgruppe aufweist.
12. Strahlungsempfindliches Element gemäß Anspruch 5 oder 11, wobei das Polymer mindestens eine zur Sorption am Träger fähige Struktureinheit aufweist, die ausgewählt wird aus

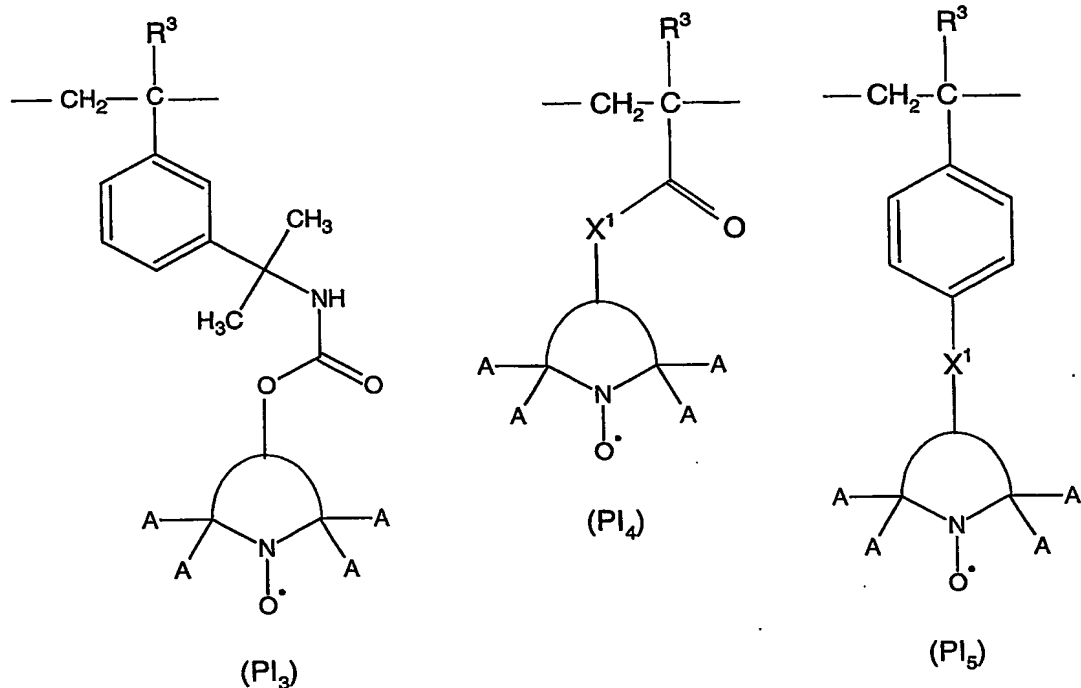




wobei X^2 ein C_1 - C_{12} Alkandiyl- oder C_6 - C_{10} Arylenrest ist, R^3 ein C_1 - C_{12} Alkylrest ist, und X^1 ausgewählt wird aus $-O-$, $-NH-$ und $-N(C_1-C_{10} \text{ Alkyl})-$ und R^2 ausgewählt wird aus einem Wasserstoffatom, C_1 - C_{18} Alkyl-, C_7 - C_{11} Aralkyl- und C_6 - C_{10} Arylresten.

13. Strahlungsempfindliches Element nach einem der Ansprüche 5, 11 und 12, wobei das Polymer mindestens eine Struktureinheit aufweist, die die radikalische Polymerisation inhibieren kann und ausgewählt ist aus:





wobei A wie in Anspruch 6 definiert ist und X¹ und R³ wie in Anspruch 12 definiert sind und die Nitroxylfunktion Bestandteil eines 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Rings ist, der gegebenenfalls ein oder mehrere Doppelbindungen enthält und neben dem Stickstoffatom der Nitroxylgruppe gegebenenfalls noch ein oder mehrere Heteroatome, ausgewählt aus O, S und N, enthält.

14. Strahlungsempfindliches Element gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei die strahlungsempfindliche Beschichtung außerdem mindestens ein Additiv enthält, ausgewählt aus Co-Initiatoren, die nach der Anregung des Initiators oder Sensibilisators durch Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 250 bis 1200 nm Radikale bilden, Bindemitteln, Färbemitteln, Weichmachern, Kettenübertragungsmitteln, Leucofarbstoffen, anorganischen Füllstoffen, oberflächenaktiven Mitteln und nicht zur Sorption an der Oberfläche des Trägers geeigneten Polymerisationsinhibitoren.
15. Strahlungsempfindliches Element nach einem der Ansprüche 1 bis 14, wobei mindestens 80 Gew.-% des eingesetzten Stabilisators (iii) an der hydrophilen Oberfläche des Trägers sorbiert sind.

16. Strahlungsempfindliches Element nach einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei es sich bei dem Träger um eine Aluminiumfolie oder -platte handelt, die auf mindestens einer Seite eine hydrophile Oberfläche aufweist.
17. Strahlungsempfindliches Element nach einem der Ansprüche 1 bis 16, wobei das Element außerdem eine sauerstoffsperrende Deckschicht aufweist.
18. Verfahren zur Herstellung eines wie in einem der Ansprüche 1 bis 16 definierten strahlungsempfindlichen Elements, umfassend:
 - (a) Bereitstellen eines gegebenenfalls vorbehandelten Trägers mit hydrophiler Oberfläche;
 - (b) Aufbringen eines strahlungsempfindlichen Gemisches, umfassend
 - (i) mindestens ein radikalisch polymerisierbares Monomer und/oder Oligomer und/oder Polymer mit jeweils mindestens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe
 - (ii) mindestens einen Absorber, ausgewählt aus Photoinitiatoren und Sensibilisatoren, der Strahlung einer Wellenlänge im Bereich von 250 bis 1200 nm absorbieren kann;
 - (iii) mindestens einen Stabilisator, der im Molekül mindestens einen zur Sorption an der hydrophilen Oberfläche des Trägers fähigen Rest und mindestens einen Rest, der die radikalische Polymerisation inhibieren kann, enthält;
 - (iv) ein Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch; und
 - (v) gegebenenfalls mindestens ein Additiv, ausgewählt aus Co-Initiatoren, die nach der Anregung des Initiators oder Sensibilisators durch Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 250 bis 1200 nm Radikale bilden, Bindemitteln, Färbemitteln, Weichmachern, Kettenübertragungsmitteln, Leucofarbstoffen, anorganischen Füllstoffen, oberflächenaktiven Mitteln und nicht zur Sorption an der Oberfläche des Trägers geeigneten Polymerisationsinhibitoren;
 - und
 - c) Trocknen.

19. Verfahren zur Herstellung eines wie in einem der Ansprüche 1 bis 16 definierten strahlungsempfindlichen Elements, umfassend:

- (a) Bereitstellen eines gegebenenfalls vorbehandelten Trägers mit hydrophiler Oberfläche;
- (b) Aufbringen eines nicht strahlungsempfindlichen Gemisches, umfassend mindestens ein Lösungsmittel und mindestens einen Stabilisator, der im Molekül mindestens einen zur Sorption am Träger fähigen Rest und mindestens einen Rest, der die radikalische Polymerisation inhibieren kann, enthält;
- (c) Trocknen;
- (d) Aufbringen eines strahlungsempfindlichen Gemisches, umfassend
 - (i) mindestens ein radikalisch polymerisierbares Monomer oder Oligomer und/oder Polymer mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe;
 - (ii) mindestens einen Absorber, ausgewählt aus Polymerisationsinitiatoren und Sensibilisatoren, der Strahlung einer Wellenlänge im Bereich von 250 bis 1200 nm absorbieren kann;
 - (iii) ein Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch; und
 - (iv) gegebenenfalls mindestens ein Additiv, ausgewählt aus Co-Initiatoren, die nach der Anregung des Initiators oder Sensibilisators durch Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 250 bis 1200 nm Radikale bilden, Bindemitteln, Färbemitteln, Weichmachern, Kettenübertragungsmitteln, Leucofarbstoffen, anorganischen Füllstoffen, oberflächenaktiven Mitteln und nicht zur Sorption an der Oberfläche des Trägers geeigneten Polymerisationsinhibitoren;und
- (e) Trocknen.

20. Verfahren nach Anspruch 18 oder 19, wobei das Verfahren außerdem das Aufbringen einer sauerstoffsperrenden Deckschicht umfasst.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 20, wobei es sich bei dem gegebenenfalls vorbehandelten Träger mit hydrophiler Oberfläche um eine Aluminiumfolie oder -platte

handelt, die vor der Beschichtung gegebenenfalls mindestens einer Behandlung ausgewählt aus Aufrauen, Anodisieren und Hydrophilisieren unterzogen wurde

22. Strahlungsempfindliches Element, erhältlich nach dem in einem der Ansprüche 18 bis 21 definierten Verfahren.

23. Lithographische Druckform, erhältlich durch

- (a) Bereitstellen eines strahlungsempfindlichen Elements, wie in einem der Ansprüche 1 bis 17 und 22 definiert;
- (b) bildweises Bestrahlen des Elements mit einer auf den in der strahlungsempfindlichen Beschichtung enthaltenen Absorber abgestimmten Wellenlänge;
- (c) gegebenenfalls Erwärmen des bestrahlten Elements;
- (d) Entfernen der nichtbestrahlten Bereiche der Beschichtung mit einem wässrigen alkalischen Entwickler;
- (e) gegebenenfalls Erwärmen und/oder Flutbelichten der entwickelten Druckform.

KPG Inv. 1200
Kodak Polychrome Graphics LLC
u.Z.: G 2490 DE

Zusammenfassung

Strahlungsempfindliches Element, umfassend

- (a) einen Träger mit mindestens einer hydrophilen Oberfläche und
- (b) eine strahlungsempfindliche Beschichtung auf mindestens einer hydrophilen Oberfläche des Trägers, wobei die Beschichtung umfasst:
 - (i) mindestens ein radikalisch polymerisierbares Monomer und/oder Oligomer und/oder Polymer mit jeweils mindestens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe,
 - (ii) mindestens einen Absorber, ausgewählt aus Photoinitiatoren und Sensibilisatoren, der Strahlung einer Wellenlänge im Bereich von 250 bis 1200 nm absorbieren kann und
 - (iii) mindestens einen Stabilisator, der im Molekül mindestens einen Rest, der die radikalische Polymerisation inhibieren kann, enthält, sowie mindestens einen anderen Rest, der zur Sorption an der hydrophilen Oberfläche des Trägers geeignet ist.